

明細書

塗料組成物およびその床用塗料被覆物

発明の技術分野

本発明は、床用塗料組成物およびその塗料被覆物に関する。詳細には、光
5 沢保持性および耐汚染性に優れ、傷や着色汚れを簡単に取り除くことができる塗膜を形成することができ、さらに溶剤として水を使用することができる床用塗料組成物、並びに当該床用塗料組成物を硬化させてなる膜と被覆対象からなる床用塗料被覆物に関する。

発明の背景

10 従来、ファーストフード店、コンビニエンスストア、百貨店、体育館、病院、事務所、住居、工場などにおける床材としては、i) 塩化ビニルなどの樹脂系タイルおよびシート、ii) フローリングなどの木質系材料、iii) 磁気タイルなどのセラミックス系材料、iv) 大理石などの石材料、v) モルタルなどのコンクリート系材料、vi) 上記i)～v)の床材上に塗膜を設けた塗り床材などが使用されている。これらの床材はそのまま用いることもできるが、一般的には床材表面に高い光沢性を付与したり、床材の劣化を防止して耐久性を向上させたり、スリップを防止するなどの歩行適性を付与したりするため、ワックス、フロアポリッシュなどの艶出し剤を床材表面に塗布して用いている。

15 20 しかしながら、これら従来の艶出し剤を、極めて多くの顧客が訪れる場所、例えばファーストフード店の店舗床面に塗布した場合、施工後数日から1週間ほどで床面の表面光沢性が大きく低下し、さらに土砂、ラードなどの食用オイル、靴底ゴムに含まれているプロセスオイルなどによる傷や着色汚れが目立つようになる。このため、塗膜を剥離して、再度艶出し剤を塗布するという作業を、短期間に何回も繰り返さざるを得なかった。また、従来の床用塗料を用いた場合では、塗膜の大きな割れや床材の大きな反りが生じたり、また耐アルカリ性にも優れていないものもあった。

25 このため、極めて大きな歩行負荷に対しても優れた光沢保持性を有し、かつ強い汚染物質に対しても優れた耐汚染性を有し、さらに傷や着色汚れを研

磨などの方法によって簡単に取り除くことができる塗膜を形成することができるといった従来の問題点を改良または克服した床用塗料組成物の開発が望まれていた。

我々は既に、歩行負荷による表面光沢の劣化が少なく、土砂、ラード、プロセスオイルなどによる傷や着色汚れがわずかで、かつ研磨などによって着色汚れを簡単に取り除くことができる組成物として、床材の樹脂組成物（特願平11-280124号）を提案している。しかしながら、当該樹脂組成物では被覆対象（床、床材、プラスティックフィルムなど）の反りや塗膜の割れを抑制することができなかった。

10

発明の簡単な要約

従って、本発明の目的は、極めて強い汚染物質に対する耐汚染性および極めて大きな歩行負荷に対する光沢保持性を有し、かつ傷や着色汚れを簡単に取り除くことができる塗膜を形成することができ、さらに溶剤として水を使用することのできる床用塗料組成物、および当該組成物を用いた塗膜で被覆対象を被覆してなる、被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）の反りや塗膜の割れが抑制された、床用塗料被覆物を提供することである。

本発明らは、イソシアネート化合物およびヒドロキシル化合物のうち少なくとも1種が不飽和結合を有する、イソシアネート化合物とヒドロキシル化合物を原料としてなる不飽和ウレタン化合物を少なくとも1種含む塗料組成物であつて、

条件（1）当該不飽和ウレタン化合物の少なくとも1種がポリアルキレンオキシ基を有し、当該ポリアルキレンオキシ基の含有量が全不飽和ウレタン化合物に使用される全イソシアネート化合物と全ヒドロキシル化合物の合計量に対して2重量%以上16重量%以下である、および

条件（2）不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和に、イソシアネート化合物のイソシアナト基数を乗じた値が6以上であるか、または不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和に、ヒドロキシル化合物の

水酸基数を乗じた値が 6 以上である

を満たすことを特徴とする床用塗料組成物が、溶剤として水を使用できることを見出し、さらに当該組成物を被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）の表面に塗布して硬化させた塗料被覆物は、極めて大きな歩行負荷

5 によっても表面光沢性を殆ど低下することがなく、極めて強い汚染物質に対しても傷や汚れが殆ど見られず、さらにその傷や着色汚れを研磨などにより容易に取り除くことができることも見出し、本発明を完成させた。また、本発明の床用塗料被覆物においては、被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）の反りや塗膜の割れが抑制されることも合わせて見出した。

10 本発明の塗料組成物においては、

I . 条件（2）が、「不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和に、イソシアネート化合物のイソシアナト基数を乗じた値が 6 以上である」場合、

15 I - i . イソシアネート化合物のイソシアナト基数が 3 以上であるのが好ましく、イソシアネート化合物がトリス（イソシアナトアルキル）置換イソシアヌレート化合物であるのが特に好ましく、

I - i i . ヒドロキシル化合物が不飽和結合を有するのが好ましく、

I I . 条件（2）が、「不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和

20 に、ヒドロキシル化合物の水酸基数を乗じた値が 6 以上である」場合、

I I - i . ヒドロキシル化合物の水酸基数が 3 以上であるのが好ましく、

I I - i i . イソシアネート化合物が不飽和結合を有するのが好ましい。

本発明の塗料組成物は、不飽和ウレタン化合物として、アクリロイル基、メタクリロイル基およびアリル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの基を有するものが好ましく、ポリアルキレンオキシ基として、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基およびポリテトラメチレンオキシ基からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上が好ましい。

本発明の床用塗料組成物は、さらに硬化剤を含有していてもよく、またポリアルキレンオキシ基含有エポキシ樹脂を含有してもよい。床用塗料組成物

中にポリアルキレンオキシ基含有エポキシ樹脂を含有する場合、その好ましい含有量は全固形分の30重量%以下である。

また、本発明の床用塗料組成物は、水性エマルション系または水性ディスパーション系とすることができます。

- 5 本発明の床用塗料組成物を硬化させてなる膜と被覆対象からなる塗料被覆物において、被覆対象としては、床材またはプラスチックフィルムが挙げられる。硬化は、加熱、光照射および電子線照射からなる群より選ばれる1または2以上 の方法によって行うことができる。

発明の詳細な説明

- 10 本発明における塗膜とは、本発明の塗料組成物を単に塗布した状態ではなく、塗布後、乾燥させて硬化させた状態にある膜のことである。

本発明の塗料組成物は、主成分として不飽和ウレタン化合物を含有している。本発明における「不飽和ウレタン化合物」とは、少なくとも不飽和結合およびウレタン結合を含有する化合物を意味する。

- 15 ここでいう「不飽和結合」とは、一般的な不飽和結合（炭素－炭素の多重結合であって水素、ハロゲン、ハロゲン化水素などが付加して飽和結合となり得る結合）であり、かつ、そのまま又は硬化剤の存在下、加熱、光（好ましくは紫外線）や電子線照射などにより、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などで硬化する結合であることを意味する。本発明における「不飽和結合」としては、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基、ビニリデン基などに由来する不飽和結合が挙げられ、アクリロイル基、メタクリロイル基またはアリル基に由来する不飽和結合が好ましく、これらのうち、光硬化により塗料被覆物を得る場合には、重合速度が速いことからアクリロイル基に由来する不飽和結合が特に好ましい。当該不飽和結合は、不飽和ウレタン化合物中、1種または2種以上含まれていてもよい。当然ながら、ウレタン結合は不飽和結合には含まれない。また、以下、アクリロイル基とメタクリロイル基とを併せて（メタ）アクリロイル基ともいう。

本発明における床用塗料組成物は、イソシアネート化合物およびヒドロキシル化合物のうち少なくとも1種が不飽和結合を有する、イソシアネート化

合物とヒドロキシル化合物を原料としてなる不飽和ウレタン化合物を少なくとも 1 種含んでなり、さらに下記条件（1）および（2）を満たしている。

条件（1）：当該不飽和ウレタン化合物の少なくとも 1 種がポリアルキレンオキシ基を有し、当該ポリアルキレンオキシ基の含有量が全不飽和ウレタン化合物に使用される全イソシアネート化合物と全ヒドロキシル化合物の合計量に対して 2 重量%以上 16 重量%以下である。

条件（2）：不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和に、イソシアネート化合物のイソシアナト基数を乗じた値が 6 以上であるか、または

不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和に、ヒドロキシル化合物の水酸基数を乗じた値が 6 以上である（以下、条件（2）の値を「不飽和結合数の比率」ともいう）。

本発明における不飽和ウレタン化合物においては、イソシアネート化合物およびヒドロキシル化合物のうち少なくとも 1 種が不飽和結合を有しており、このうち、ヒドロキシル化合物が不飽和結合を有している方が好ましい。

上記条件（1）における「全不飽和ウレタン化合物に使用される全イソシアネート化合物と全ヒドロキシル化合物」とは、ポリアルキレンオキシ基を有する、有さないに関わらず、本発明の塗料組成物を製造するのに用いた全てのイソシアネート化合物およびヒドロキシル化合物を指す。以下に、「全不飽和ウレタン化合物に使用される全イソシアネート化合物と全ヒドロキシル化合物の合計量に対するポリアルキレンオキシ基の含有量（以下、「ポリアルキレンオキシ基の含有量」ともいう）」の算出方法を具体的に説明する。尚、本発明においては、上記のようにして算出された値の小数点第 2 位以下を四捨五入することにする。

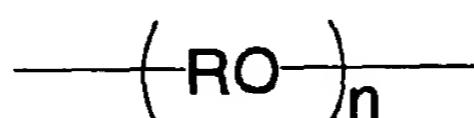
例えば、原料として原料 a（仕込み量：A g）、原料 b（仕込み量：B g）、原料 c（仕込み量：C g）および原料 d（仕込み量：D g）を用い、原料 a および b がポリアルキレンオキシ基をそれぞれ分子中に a' 重量% および b' 重量% 有し、原料 c および d がポリアルキレンオキシ基を有さない場合、

数式

$$\frac{a'A+b'B}{A+B+C+D}$$

によって算出される値が当該ポリアルキレンオキシ基の含有量となる。本発明においては、当該ポリアルキレンオキシ基の含有量は、塗料組成物の水分散性や水乳化性および塗料被覆物における被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）の反りや塗膜の割れに関しては2重量%以上であり、塗膜の耐汚染性や光沢保持性に関しては16重量%以下、好ましくは10重量%以下である。当該ポリアルキレンオキシ基の含有量が2重量%未満である場合、塗料組成物の水分散性および水乳化性が不十分となり、また塗料被覆物における被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）の反りや塗膜の割れが大きくなり、16重量%を超える場合、塗膜の耐汚染性や光沢保持性が低下する。

本発明におけるポリアルキレンオキシ基は、



（式中、Rは、直鎖状または分岐鎖状のアルキレンを示し、nは、2～130の整数を示す）

で表すことができ、Rにおける「アルキレン」としては、炭素数が好ましくは1～30、より好ましくは2～20、特に好ましくは2～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキレンが挙げられ、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレンなどが挙げられ、好ましくはエチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレンである。本発明における不飽和ウレタン化合物は、これらを1種または2種以上有してもよい。特に、不飽和ウレタン化合物が、ポリエチレンオキシ基、ポリブロピレンオキシ基およびポリテトラメチレンオキシ基からなる群より選ばれる1種または2種のポリアルキレンオキシ基を有するのが好ましい。

ポリアルキレンオキシ基を不飽和ウレタン化合物に導入する方法としては、特に限定はなく、例えば不飽和ウレタン化合物の原料としてポリアルキレンオキシ基を有するものを用いて不飽和ウレタン化合物を製造する方法、

不飽和ウレタン化合物の原料にポリアルキレンオキシ基を有する化合物を反応させた後に不飽和ウレタン化合物を製造する方法、不飽和結合を有するヒドロキシル化合物とイソシアネート化合物との反応物にポリアルキレンオキシ基を有する化合物を反応させる方法などが挙げられる。

5 上記条件(2)における「不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和(T)」とは、本発明における不飽和ウレタン化合物を製造するのに原料として用いたイソシアネート化合物およびヒドロキシル化合物のうち、不飽和結合を有するもののみを対象としており、具体的には、例えば、不飽和結合を有するイソシアネート化合物の各仕込みモル数がA₁(m o l)、A₂(m o l)、各不飽和結合数が、順にa₁、a₂であり、不飽和結合を有するヒドロキシル化合物の各仕込みモル数がB₁(m o l)、B₂(m o l)、各不飽和結合数が、順にb₁、b₂である原料を用いて塗料組成物を製造した場合、式

$$T = \frac{a_1 A_1 + a_2 A_2 + b_1 B_1 + b_2 B_2}{A_1 + A_2 + B_1 + B_2}$$

15 で表される。

上記条件(2)における「イソシアネート化合物のイソシアナト基数(I)」とは、不飽和結合を有する、有さないに関わらず、用いたイソシアネート化合物のイソシアナト基数を意味し、用いたイソシアネート化合物が2種以上である場合には、用いたイソシアネート化合物のモル数の総和に対する、当該各イソシアネート化合物のモル数にそのイソシアネート化合物の有するイソシアナト基数を乗じたものの和が、「イソシアネート化合物のイソシアナト基数」となる。具体的には、用いたイソシアネート化合物の各仕込みモル数がX(m o l)、Y(m o l)、各イソシアナト基数が、順にx、yである場合、式

$$I = \frac{xX + yY}{X + Y}$$

25 で表される値が、この場合の「イソシアネート化合物のイソシアナト基数」である。

上記条件（2）における「ヒドロキシル化合物の水酸基数（H）」とは、不飽和結合を有する、有さないに関わらず、用いたヒドロキシル化合物の水酸基数を意味し、用いたヒドロキシル化合物が2種以上である場合には、用いたヒドロキシル化合物のモル数の総和に対する、当該各ヒドロキシル化合物のモル数にそのヒドロキシル化合物の有する水酸基数を乗じたものの和が、「ヒドロキシル化合物の水酸基数」となる。具体的には、用いたヒドロキシル化合物の各仕込みモル数がV（mol）、W（mol）、各水酸基数が、順にv、wである場合、式

$$H = \frac{vV + wW}{V + W}$$

で表される値が、この場合の「ヒドロキシル化合物の水酸基数」である。
上記条件（2）を上記で得られたT、H、Iを用いて表すと、次のように
なる。不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合
を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和に、イソシアネート
化合物のイソシアナト基数を乗じた値とは、上記で得られたTとIとの積で
あり、不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合
を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和に、ヒドロキシル化
合物の水酸基数を乗じた値とは、上記で得られたTとHとの積である。本發
明においては、TとIとの積およびTとHとの積のうち、どちらか一方が6
以上であることが必要である。

上記条件（2）においては、不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対
する、当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたもの
の和に、イソシアネート化合物のイソシアナト基数を乗じた値（TとIとの
積）が、6以上であるのが好ましい。この場合、イソシアネート化合物のイ
ソシアナト基数は3以上であるのが好ましく、イソシアネート化合物がトリ
ス（イソシアナトアルキル）置換イソシアヌレート化合物であるのが特に好
ましい。また、この場合にはヒドロキシル化合物が不飽和結合を有するのが
好ましい。

条件（2）において、不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、
当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和

に、ヒドロキシル化合物の水酸基数を乗じた値（TとHとの積）が6以上である場合には、ヒドロキシル化合物の水酸基数が3以上であるのが好ましく、また、イソシアネート化合物が不飽和結合を有するのが好ましい。

本発明において、上記条件（2）の数値（TとIとの積またはTとHとの積）が6以上であることは、塗膜の光沢保持性および耐汚染性の向上に対する必須条件である。当該数値が6未満である場合には、塗膜の光沢保持性および耐汚染性が不十分なものとなり、さらに塗膜に生じた着色汚れや傷などを容易に除去できなくなる。また、上記条件（2）の数値の上限は、被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）の反りや床材と塗膜との密着性の観点から、9以下が好ましく、7以下がより好ましい。

本発明における不飽和ウレタン化合物は、常法に従って、イソシアネート化合物とヒドロキシル化合物とを反応させることにより得ることができる。不飽和結合は、ヒドロキシル化合物かイソシアネート化合物のどちらか一方または両方に存在しており、好ましくはヒドロキシル化合物に存在する。

以下に、（メタ）アクリロイル基に由来する不飽和結合を有する不飽和ウレタン化合物を例にとって、本発明の不飽和ウレタン化合物の製造方法について具体的に説明する。

（メタ）アクリロイル基を有する不飽和ウレタン化合物は、例えばイソシアネート化合物と分子内に（メタ）アクリロイル基を有するヒドロキシル化合物とのウレタン化反応により得ることができる。（メタ）アクリロイル基に由来する不飽和結合を有する不飽和ウレタン化合物の製造方法を、当該反応を例にとって説明する。ただし、（メタ）アクリロイル基に由来する不飽和結合を有する不飽和ウレタン化合物の製造方法は、当該反応には限定されない。

上記イソシアネート化合物としては、モノイソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物、ポリイソシアネート化合物などが挙げられ、ポリイソシアネート化合物が好ましい。

本発明におけるモノイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族モノイソシアネート化合物、脂環族モノイソシアネート化合物、芳香族モノイソシ

アネート化合物などが挙げられ、好ましくは脂肪族モノイソシアネート化合物が挙げられる。

本発明における脂肪族モノイソシアネート化合物の脂肪部は、炭素数が好ましくは1～36、より好ましくは6～16である直鎖状または分岐鎖状の
5 飽和炭化水素基である。脂肪族モノイソシアネート化合物の具体例としては、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、n-ヘキシリソシアネート、2-エチルヘキシリソシアネート、n-ヘプチリソシアネート、オクチリソシアネート、ノニルリソシアネート、デシルリソシアネート、ウンデシルリソシアネート、ドデシルリソシアネート、トリデシルリソシアネート、テトラデシルリソシアネート、ペンタデシルリソシアネート、ヘキサデシルリソシアネート、イコシルリソシアネート、トリアコンチルリソシアネートなどが挙げられ、好ましくはn-ヘキシリソシアネートが挙げられる。

本発明における脂環族モノイソシアネート化合物の脂環部は、炭素数が好ましくは3～20、より好ましくは6～10である飽和脂環式炭化水素基である。当該脂環部は、本発明の目的を阻害しなければ、1または2以上の置換基で置換されていてもよい。当該置換基としては、例えばイソホロニル、シクロヘキシルなどが挙げられる。脂環族モノイソシアネート化合物の具体例としては、シクロプロピルリソシアネート、シクロブチルリソシアネート、シクロペンチルリソシアネート、シクロヘキシリソシアネート、シクロヘプチルリソシアネート、シクロオクチルリソシアネートなどが挙げられ、好ましくはシクロヘキシリソシアネートである。

本発明における芳香族モノイソシアネート化合物の芳香部は、好ましくはベンゼン、ナフタレンなどが挙げられ、より好ましくはベンゼンが挙げられ、
25 当該芳香部は2以上存在してもよく、その場合にはお互いが、炭素数が好ましくは1～10である直鎖状または分岐鎖状のアルキレン（特に好ましくは、メチレン）を介して結合している。また、当該芳香部は、本発明の目的を阻害しなければ1または2以上の置換基で置換されていてもよい。当該置換基としては、例えば炭素数が好ましくは6～20、より好ましくは6～12で

- ある直鎖状または分岐鎖状アルキル、炭素数が好ましくは1～26、より好ましくは1～12であるアルキレンなどが挙げられる。芳香族モノイソシアネート化合物の具体例としては、フェニルイソシアネート、ナフタレンイソシアネート、ヘキシルフェニルイソシアネート、ヘプチルフェニルイソシアネート、オクチルフェニルイソシアネート、ノニルフェニルイソシアネート、デシルフェニルイソシアネート、ウンデシルフェニルイソシアネート、ドデシルフェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェネチルイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメチレンイソシアネートなどが挙げられ、好ましくはベンジルイソシアネートが挙げられる。
- 10 本発明におけるジイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環族ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物などが挙げられ、好ましくは脂肪族ジイソシアネートである。
- 本発明における脂肪族ジイソシアネート化合物の脂肪部は、炭素数が好ましくは1～20、より好ましくは6～10である直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基であり、当該脂肪部は、本発明の目的を阻害しなければ1または2以上の置換基で置換されていてもよい。当該置換基としては、例えばイソホロンやメチレンビスシクロヘキサンなどから誘導される一価以上の基；カルボキシル基などが挙げられる。脂肪族ジイソシアネート化合物の具体例としては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-または2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ビス(イソシアナトメチル)ヘキサン酸などが挙げられ、好ましくはヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

本発明における脂環族ジイソシアネート化合物の脂環部は、炭素数が好ましくは3～20、より好ましくは6～10である飽和または不飽和脂環式炭化水素基であって、これらの不飽和脂環式炭化水素基は2以上存在してもよく、その場合には、炭素数が好ましくは1～12、より好ましくは6～10

である直鎖状または分岐鎖状のアルキレンを介してお互いが結合している。当該脂環部は、本発明の目的を阻害しなければ 1 または 2 以上の置換基で置換されていてもよい。当該置換基としては、炭素数が好ましくは 4 ~ 12 、より好ましくは 6 ~ 10 である直鎖状または分岐鎖状のアルキルなどが挙げられる。脂環族ジイソシアネート化合物の具体例としては、 1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、 1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、 1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、 1,3-ビス(イソシアナトメチル) -3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、 4,4'-メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)、 2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、 1,3-ビス(イソシアナトメチル) シクロヘキサン、 1,4-ビス(イソシアナトメチル) シクロヘキサン、 1,3-シクロヘキサンジイソシアネートなどが挙げられ、好ましくは 1,4-シクロヘキサンジイソシアネートが挙げられる。

本発明における芳香族ジイソシアネート化合物の芳香部は、好ましくはベンゼン、ナフタレンであり、より好ましくはナフタレンが挙げられ、これらの芳香環は 2 以上存在していてもよく、その場合にはお互いが単結合か、または炭素数が好ましくは 1 ~ 20 、より好ましくは 6 ~ 12 である直鎖状または分岐鎖状のアルキレン、酸素原子などを介して結合している。当該芳香部は、本発明の目的を阻害しなければ、 1 または 2 以上の置換基で置換されてもよい。当該置換基としては、炭素数が好ましくは 2 ~ 20 、より好ましくは 6 ~ 12 である直鎖状または分岐鎖状のアルキル、アミノなどが挙げられる。芳香族ジイソシアネート化合物の具体例としては、 m- フェニレンジイソシアネート、 p- フェニレンジイソシアネート、 4,4'- ビフェニルジイソシアネート、 1,5- ナフタレンジイソシアネート、 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、 2,4- または 2,6- トリレンジイソシアネート、 2,6- トリレンジイソシアネート、 4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、 1,6- ヘキサンジイソシアネート； 1,3- もしくは 1,4- キシリレンジイソシアネート、または 1,3- キシリレンジイソシアネートと 1,4- キシリレンジイ

ソシアネートとの混合物、 ω , ω' -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-もしくは1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼンまたは1, 3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼンと1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼンとの混合物などが挙げられ、好ましくは4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサンジイソシアネートである。

本発明におけるポリイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環族ポリイソシアネート化合物、芳香族ポリイソシアネート化合物などが挙げられ、好ましくは脂肪族ポリイソシアネートである。当該ポリイソシアネート化合物のうち、イソシアナト基数が3以上であるものが特に好ましい。

本発明における脂肪族ポリイソシアネート化合物における脂肪部は、炭素数が好ましくは1～20、より好ましくは6～10である直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基である。当該脂肪部は、本発明の目的を阻害しなければ1または2以上の置換基で置換されていてもよい。当該置換基は、例えばイソホロン、シクロヘキサンなどから誘導される一価以上の基が挙げられる。脂肪族ポリイソシアネート化合物の具体例としては、1, 4, 8-トリイソシアナトオクタン、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタンなどが挙げられる。

本発明における脂環族ポリイソシアネート化合物の脂環部は、炭素数が好ましくは3～20、より好ましくは3～10である飽和脂環式炭化水素基であり、当該飽和脂環式炭化水素基は2以上存在して縮合環を形成してもよく、さらにこれらの脂環式炭化水素基は2以上存在して、お互いがメチレン基を介して結合していてもよい。当該脂環部は、本発明の目的を阻害しなければ1または2以上の置換基で置換されていてもよい。当該置換基としては、例えば炭素数が好ましくは4～12、より好ましくは6～10である直鎖状または分岐鎖状のアルキル、炭素数が好ましくは4～12である直鎖状または

分岐鎖状のアルキレンなどが挙げられる。脂環族ポリイソシアネート化合物の具体例としては、1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサン、1, 3, 5-トリス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、2-(3-イソシアナトプロピル)-2, 5-ジ(イソシアナトメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2-(3-イソシアナトプロピル)-2, 6-ジ(イソシアナトメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、3-(3-イソシアナトプロピル)-2, 5-ジ(イソシアナトメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、5-(2-イソシアナトエチル)-2-(イソシアナトメチル)-3-(3-イソシアナトプロピル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、6-(2-イソシアナトエチル)-2-(イソシアナトメチル)-3-(3-イソシアナトプロピル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、5-(2-イソシアナトエチル)-2-(イソシアナトメチル)-2-(3-イソシアナトプロピル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、6-(2-イソシアナトエチル)-2-(イソシアナトメチル)-2-(3-イソシアナトプロピル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタンなどが挙げられ、好ましくは1, 3, 5-トリス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンが挙げられる。

本発明における芳香族ポリイソシアネート化合物における芳香部としては、好ましくはベンゼン、ナフタレンなどが挙げられ、より好ましくはナフタレンが挙げられ、これらの芳香環は2以上存在していてもよく、その場合にはお互いが単結合、炭素数が好ましくは2~20、より好ましくは6~12である直鎖状または分岐鎖状のアルキレンなどを介して結合していてよい。当該芳香部は、本発明の目的を阻害しなければ1または2以上の置換基で置換されていてもよい。当該置換基としては、例えば、炭素数が好ましくは2~20、より好ましくは6~12である直鎖状または分岐鎖状のアルキル、炭素数が好ましくは2~20である直鎖状または分岐鎖状のアルキレンなどが挙げられる。芳香族ポリイソシアネート化合物の具体例としては、トリフェニルメタン-4, 4', 4'', 4'''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトルエン、4, 4''-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'''-テトライソシアネート

など；1，3，5-トライソシアナトメチルベンゼンなどが挙げられ、1，3-ビス（ α ， α -ジメチルイソシアナトメチル）ベンゼンが好ましい。

本発明の不飽和ウレタン化合物においては、上記イソシアネート化合物を単独あるいは2種類以上混合して用いることもできる。また、上記したイソシアネート化合物の1種類以上からの変性形態である、ピュレット体、イソシアヌレート体、各種ポリヒドロキシ化合物とのウレタン化反応によって得られるアダクト体、アロファネート体、オキサジアジントリオン体、ウレチジオン体も、本発明のイソシアネート化合物として使用できる。これらのうち、特にイソシアヌレート体が好ましく、例えばトリス（イソシアナトアルキル）置換イソシアヌレート化合物が挙げられる。当該トリス（イソシアナトアルキル）置換イソシアヌレート化合物における「アルキル」としては、炭素数2～20、好ましくは2～10である直鎖状または分岐鎖状のアルキルが挙げられ、例えば、エチル、ブチル、ヘキシルなどが挙げられる。当該トリス（イソシアナトアルキル）置換イソシアヌレート化合物としては、特にトリス（6-イソシアナトヘキシル）イソシアヌレートが好ましい。

本発明における分子内に（メタ）アクリロイル基を有するヒドロキシル化合物としては、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシシクロアルキル（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸との付加物、これらの（メタ）アクリレート化合物と ε -カプロラクトンとの開環反応物、グリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸との付加物、フェニルグリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸付加物などが挙げられ、好ましくはヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。分子内に（メタ）アクリロイルを有するヒドロキシル化合物は、単独または2種以上を混合して用いることができる。

本発明における当該ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのアルキル部は、炭素数が好ましくは2～100、より好ましくは2～60である直鎖状または分岐鎖状のアルキルであって、本願の目的を阻害しなければ置換基

を有していてもよく、例えばフェノキシ、カプロラクタム変性ジオールから誘導される基などが挙げられる。また、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートは、分子内に（メタ）アクリロイル基を1または2以上含有してもよい。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートなどのモノ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、グリシドールジメタクリレートなどのジ（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられ、好ましくはペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートである。

15 本発明における当該ヒドロキシシクロアルキル（メタ）アクリレートにおけるシクロアルキル部は、炭素数が好ましくは3～30、より好ましくは4～20であるシクロアルキルであって、本願の目的を阻害しなければ置換基を有していてもよく、例えばメチル、エチル、エトキシ化ビスフェノールから誘導される基が挙げられる。また、ヒドロキシシクロアルキル（メタ）アクリレートは、分子内に（メタ）アクリロイル基を1または2以上含有していてもよい。ヒドロキシシクロアルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘプタンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、シクロオクタンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、カプロラクタム変性モノ（メタ）アクリレート、スピログリコール変性モノ（メタ）アクリレートなどが挙げられ、好ましくはシクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。

20 25

本発明におけるポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートのアルキル部は炭素数1～100、好ましくは2～60の直鎖状または分岐鎖状のアルキルであり、各アルキル部は酸素原子を介して結合していてもよい。

また、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートは、分子内に(メタ)アクリロイル基を1または2以上含有していてもよい。ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートの具体例としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレンオキサイドモノ(メタ)アクリレートなどのモノ(メタ)アクリレート、エチレンープロピレングリコールブロック重合体の(メタ)アクリル酸付加物が挙げられ、好ましくはポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートが挙げられる。

また、イソシアネート化合物と分子内に(メタ)アクリロイル基を有するヒドロキシル化合物とのウレタン化反応においては、各種ポリヒドロキシル基含有化合物を併用してもよい。ポリヒドロキシル基含有化合物を用いることにより、塗料組成物の水分散性および水乳化性を良くし、被覆対象(床、床材、プラスチックフィルムなど)の反りを抑制することができるため好ましい。当該ポリヒドロキシル基含有化合物は、以下のようないくつかの不飽和ウレタン化合物の製造方法に適用することができる。まず、ポリヒドロキシル基含有化合物を過剰のイソシアネート化合物と予め反応させ、イソシアネート末端のプレポリマーを合成させる。次に、このプレポリマーと分子内に(メタ)アクリロイル基を有するヒドロキシル化合物と反応させることにより、不飽和ウレタン化合物を製造することができる。尚、これらの反応は同時にを行うこともできる。

当該ポリヒドロキシル基含有化合物としては、例えばアルキレングリコール、ポリヒドロキシル基含有カルボン酸とその誘導体(例えば、ヒドロキシビパリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸など)、ポリヒドロキシル基含有脂環族化合物(例えば、シクロヘキサンジメチロール、1,4-シクロヘキサンジオール、スピログリコール(例えば、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンなど)、トリシクロ[5.2.1.0]デカン-4,8-ジメタノール、2,2,6,6-テトラメチロールシクロヘキサノール-1、イノシトールなど)、

ビスフェノール系化合物およびそのアルキレンオキサイド付加物（例えば、水添ビスフェノールA、エチレンオキサイド付加ビスフェノールA、プロピレンオキサイド付加ビスフェノールA、ヒドロキシエチレンオキサイド付加ビスフェノールA、エトキシ付加ビスフェノールSなど）、ポリヒドロキシル含有脂肪族化合物（例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールエタン、ジトリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセロール、3-メチルベンタン-1,3,5-トリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、マンニット、ソルビトールなど）、イソシアヌレート化合物（例えば、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなど）、グルコース類（例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートなど）；ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール（好ましくはポリエステルポリオール）などが挙げられ、特に好ましくはジペンタエリスリトールが挙げられる。これらは、単独または2種以上を併用することができる。

上記ポリヒドロキシル基含有化合物におけるアルキレングリコールのアルキレン部は、炭素数が2～100、好ましくは2～60の直鎖状または分岐鎖状のアルキレンであって、ハロゲン原子、-SH、-SR（式中、Rは、アルキルであり、当該アルキルとしては、炭素数2～12のアルキルが好ましい）などで1またはそれ以上置換されていてもよい。アルキレングリコールの具体例としては、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジェチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペنتанジオール、3-メチル-1,5-ペنتанジオール、ジクロロネオペンチルグリコール、ジブロモネオペンチルグリコールなどが挙げられ、好ましくはエチレングリコール、ジプロピレングリコールが挙げられる。

本発明におけるイソシアヌレート化合物とヒドロキシル化合物とのウレタ

- ン化反応は、イソシアナト基が好ましくはヒドロキシル基に対して0.9～1.1当量、より好ましくは1.0～1.05当量の比率となるような量の、イソシアネート化合物とヒドロキシル化合物とを使用して行うことができる。このウレタン化反応は、無溶媒あるいはイソシアナト基とヒドロキシル基に対して不活性な溶媒中で行うことができる。かかる不活性な溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、エチルメチルケトン、クロロホルム、クロロメタン、トルエン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。ウレタン化反応を溶媒中で行う場合の溶媒の使用量は、反応のスケールなどにより異なり、ハンドリング適性によって決められる。
- 上記のウレタン化反応は、通常0～120°Cの温度範囲で行うことができ、反応を効率よく進行させるためには、30～90°Cで行うのが好ましい。反応温度が0°C未満である場合、ウレタン化反応が進行しなかったり、副生成物が生じ易くなる恐れがある。
- ウレタン化反応が、反応原料の性質により十分に進行しない場合には、反応を促進するための触媒を使用してもよい。当該触媒としては、例えば、有機錫化合物（例えば、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫オクテート、ジブチル錫ジメトキシドなど）、アミン化合物（例えば、トリエチルアミン、ジエタノールアミン、ジメチルブチルエタノールアミンなど）などが適切である。これらの他には、チタン化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物なども挙げられる。当該触媒の使用量は、反応原料に対して、好ましくは0.01～2.5重量%、より好ましくは0.1～1.5重量%の範囲であり、反応原料の種類や量に応じて適宜調整するとよい。
- 本発明においては、生成した不飽和ウレタン化合物の反応系中の重合を防止するため、適量の重合禁止剤を反応系にさらに添加してもよい。当該重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,6-ジ-3ブチル-4-メチルフェノールなどが挙げられる。これらの重合禁止剤の使用量は、反応原料に対して、好ましくは0.0001～1.0重量%、より好ましくは0.001～0.1重量%の範囲内であり、反応原料の種類や量に応じて適宜調整するとよい。当該重合禁止剤の使用量が多す

きる場合、本発明の塗料組成物の硬化性を悪くし、少なすぎる場合、本発明の塗料組成物の安定性が悪くなり、保存または反応中にゲル化を生じることになる。

本発明の塗料被覆物は、本発明の塗料組成物を硬化させてなる膜と被覆対象からなる塗料被覆物であり、本発明の塗料組成物を被覆対象に塗布後、硬化させることにより得られる。このようにして得られた本発明の塗料被覆物は、極めて強い汚染物質に対する耐汚染性、および極めて大きな歩行負荷に対する光沢保持性を有し、かつ傷や着色汚れを簡単に取り除くことができる。このため、本発明における塗料組成物は、上記イソシアネート化合物および10 ヒドロキシル化合物のうち少なくとも1種が不飽和結合を有する、イソシアネート化合物とヒドロキシル化合物とからなる不飽和ウレタン化合物を少なくとも1種含有するほかに、さらに硬化剤を含有するのが好ましい。

本発明における被覆対象としては、床はもちろんのこと、最終的に床の一部となるものも含み、例えば、床、床材、プラスチックフィルムなどが挙げられる。

本発明で使用する硬化剤としては、好ましくは熱硬化剤、光（紫外線）硬化剤、電子線硬化剤などが挙げられる。硬化剤の種類は、本発明の塗膜の硬化手段により選択することができ、例えば光（紫外線）照射による硬化を行う場合には、光（紫外線）硬化剤を使用すればよく、加熱と光（紫外線）照射を同時に行って硬化を行う場合には、熱硬化剤と光（紫外線）硬化剤を併用するのが好ましい。本発明における硬化剤の使用量は、一般的には、不飽和ウレタン化合物100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部である。これにより、本発明の塗料組成物における硬化反応が効果的に行われることになる。

25 本発明における熱硬化剤としては、例えば、ジアシルパーオキサイド系（例えば、ジオクタノイルパーオキサイド、ジデカノイルパーオキサイドなど）、パーオキシエステル系（例えば、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシソブチレートなど）、ハイドロパーオキサイド系（例えば、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメニルハイド

ロパーオキサイドなど)、ジアルキルパーオキサイド系(例えば、ジ tert -ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルオキシ)ヘキシレン-3など)、ケトンパーオキサイド系(例えば、エチルメチルケトンパーオキサイドなど)、パーオキシケタール系(例えば、5 1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンなど)、パー カーボネート系(例えば、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなど)などの有機過酸化物が挙げられる。

本発明における光(紫外線)硬化剤としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1- [4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、ビスマルコスフィンオキサイド、アシルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、2, 6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジエトキシホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルホスフィンオキサイド、ベンゾイルアルキルエーテル(例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、n-ブチルベンゾインエーテルなど)、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン類(2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、)、ジベンゾスペロン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジ

エチルアミノ)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ(tert-
ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、ベンザルアセトン、ピアセ
チル、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、テトラメチルチ
ウラムジスルフィド、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイル
5 パーオキサイド、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、メチ
ルベンゾイルフォルメート、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、アシロキ
シムエステル、塩素化アセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、アセト
フェノンジエチルケタール、4' - イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メ
チルプロピオフェノン、フェニルグリオキシル酸メチル、o-ベンゾイル安
10 息香酸メチル、p-ジメチルアミノ安息香酸メチル、2, 2' - ビス(o-
クロロフェニル)-4, 5, 4', 5' - テトラフェニル-1, 2' - ピイ
ミダゾール、10-ブチル-2-クロロアクリドン、カンファーキノン、3
-ケトクマリン、アントラキノン類(例えば、アントラキノン、2-エチル
アントラキノン、 α -クロロアントラキノン、2-tert-ブチルアント
15 ラキノンなど)、アセナフセン、4, 4' - ヒメトキシベンジル、4, 4'
-ジクロロベンジルなどが挙げられる。

本発明の塗料組成物には、必要に応じて、反応性希釈剤や添加剤、または溶剤なども添加することができる。

本発明の反応性希釈剤は、塗料組成物の低粘度化のために一般に添加するが、被覆対象との密着性および柔軟性などの塗膜性能の向上のために添加されることもある。当該反応性希釈剤としては、例えば不飽和結合を1つ有する反応性希釈剤、不飽和結合を2つ有する反応性希釈剤、不飽和結合を3つ以上有する反応性希釈剤などが挙げられる。これらの反応性希釈剤は、いずれも単独で用いることも、複数種組み合わせて用いることもできる。当該反応性希釈剤の使用量は、不飽和ウレタン化合物100重量部に対して、上限が400重量部以下であるのが好ましく、100重量部以下であるのがより好ましい。また、当該反応性希釈剤の使用量は、不飽和ウレタン化合物100重量部に対して、下限は20重量部以上であるのが、希釈粘度の点で好ましい。この使用量が400重量部を超える場合には、塗料被覆物における耐

汚染性、耐摩擦性、耐薬品性、耐候性といった塗膜物性が低下する恐れがある。

不飽和ウレタン化合物の不飽和結合が（メタ）アクリレートに由来する場合の反応性希釈剤としては、以下のようなものが挙げられる。

- 5 当該不飽和結合を1つ有する反応性希釈剤としては、例えば（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキル、（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸カルビトール、（メタ）アクリル酸イソボルニル、アクリロイルモルホリンなどが挙げられる。
- 10 上記（メタ）アクリル酸アルキルにおけるアルキル部は、炭素数が好ましくは1～20、より好ましくは2～10である直鎖状または分岐鎖状のアルキルであって、ヒドロキシ基、フェノキシ基、グリシジル基、カルボキシル基などで1またはそれ以上置換されていてもよい。（メタ）アクリル酸アルキルの具体例としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルなどが挙げられ、好ましくは2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。
- 15
- 20

上記（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキルにおけるアルキル部は、炭素数が好ましくは1～20、より好ましくは2～8である直鎖状または分岐鎖状のアルキルであり、ジアルキル部のアルキルは、独立して、同一または異なっていてもよく、炭素数が好ましくは1～20、より好ましくは2～8である直鎖状または分岐鎖状のアルキルである。（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキルの具体例としては、例えば、（メタ）アクリル酸N,N'-ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸N,N'-ジエチルアミノエチルなどが挙げられ、好ましくは（メタ）アクリル酸N,N'-ジエチルアミノエチルが挙げられる。

不飽和結合を2つ有する反応性希釈剤としては、例えばアルカンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

上記アルカンジオールジ(メタ)アクリレートにおけるアルカン部は、炭素数が好ましくは1～20、より好ましくは2～8である直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素であって、ヒドロキシ基、フェノキシ基で1またはそれ以上置換されていてもよい。アルカンジオールジ(メタ)アクリレートの具体例としては、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

上記ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートにおけるアルキレンは、炭素数が好ましくは1～20、より好ましくは2～10である直鎖状または分岐鎖状のアルキレンである。ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートの具体例としては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクタム変性ジ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、好ましくはポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

不飽和結合を3つ以上有する反応性希釈剤としては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、N, N, N', N'-テトラキス(β-ヒドロキシエチル)エチルジアミンのアクリル酸エステルなどが挙げられる。

また、不飽和ウレタン化合物の不飽和結合がアリル基に由来する場合の反応性希釈剤としては、例えば、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルアジペートなどが挙げられる。

また、不飽和ウレタン化合物の不飽和結合がビニル基に由来する場合の反

応性希釈剤としては、例えば、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルトルエン、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。

本発明で使用してもよい添加剤としては、例えば、増感剤、着色剤、消泡剤、脱泡剤、湿潤剤、レベリング剤、帯電防止剤、粘度調整剤、貯蔵安定剤、
5 抗菌剤、滑り止め剤、塗膜ひび割れ防止剤、密着促進剤、分散剤、界面活性剤、体質顔料、離型剤、シランカップリング剤、安定剤、難燃剤などが挙げられ、いずれも通常用いられるものを用いることができる。

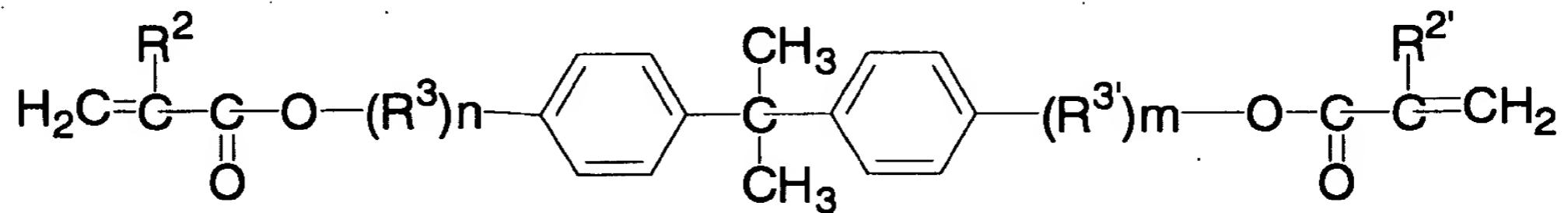
これらのほかに、本発明の塗料組成物は、表面乾燥性の改良補助剤として、ナフテン酸コバルト、オクтен酸コバルトなどの有機金属塩やパラフィンワ
10 ックス類などを配合してもよい。

さらに、本発明の塗料組成物には、他の不飽和ポリエステル樹脂、ビニルウレタン樹脂、ビニルエステルウレタン樹脂、ポリイソシアネート、ポリエポキシド（即ち、エポキシ樹脂）、アクリル樹脂類、アルキッド樹脂類、尿素樹脂類、メラミン樹脂類、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル系共重合体、ポリジエン系エラストマー、飽和ポリエステル類、飽和ポリエーテル類やニトロセルローズ、セルローズアセテートブチレートなどのセルローズ誘導体、ロジン誘導体、アマニ油、桐油、大豆油、ヒマシ油、エポキシ化油などの油脂類のごとき天然および合成高分子を添加することができ、これらを添加することにより、本発明における塗料組成物からなる塗膜の硬化収縮率を低下させて被覆物の反りを抑制できたり、塗膜の割れを抑制できる場合がある。これらのうち、耐汚染性および光沢保持性は若干低下するが、塗膜の割れや被覆物の反りがほかのものと比べ、より抑制できるという点からエポキシ樹脂が特に好ましい。これらの塗料組成物への添加順序や方法などについて特に限定はなく、例えば不飽和ウレタン化合物と混合後、塗料組成物に添加すればよい。

本発明の塗料組成物に添加してもよいエポキシ樹脂としては、本発明の目的を阻害しないものであれば特に限定はなく、例えばポリアルキレンオキシ基含有エポキシ樹脂が挙げられる。ポリアルキレンオキシ基含有エポキシ樹脂は塗料組成物中の含有量が全固形分の30重量%以下であるのが好まし

く、30重量%を超えると塗膜の耐汚染性および光沢保持性が本発明で意図している用途において必要とされる程度よりも劣るものとなる。

ポリアルキレンオキシ基含有エポキシ樹脂とは、ポリアルキレンオキシ基を含有するエポキシ樹脂（例えば、ビスフェノール型、ビフェニル型、ノボラック型、脂肪族など）であれば特に限定なく、コストや材料が入手し易いという点から、ポリアルキレンオキシ基を含有する、ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。本発明におけるエポキシとは、酸素原子が同一分子内の2原子の炭素と結合している環状エーテルを意味し、例えば1,2-エポキシ、1,3-エポキシ、1,4-エポキシが挙げられる。当該ビスフェノール型エポキシ樹脂の具体例としては、式



(式中、 R^2 、 $\text{R}^{2'}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を示し； R^3 、 $\text{R}^{3'}$ は、それぞれ独立して、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{O}-$ （但し、これらのアルキレンオキシ基の結合部位にある酸素原子はビスフェノールと結合する）を示し；n、mは少なくとも1であり、かつ $n+m$ は2～30である。) で表される化合物が挙げられる。

上記ポリアルキレンオキシ基含有エポキシ樹脂、例えば上記式で表される化合物は、以下の方法で得ることができる。ビスフェノールにアルキレンオキシドのポリマー（エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはトリメチレンオキシド、のポリマーあるいはエチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマー）を付加後、（メタ）アクリル酸とエステル化反応を行うことにより得ることができる。

上記天然および合成高分子以外にも、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、クレー、シリカパウダー、コロイダルシリカ、ポリマー微粒子、アスベスト

粉、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、チタン白、亜鉛華、ベンガラ、アゾ顔料、ガラス纖維、炭酸纖維、炭化珪素纖維、アラミド纖維などの、各種充填剤、顔料および染料を添加することもできる。

本発明の塗料被覆物は、上記塗料組成物を被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）に塗布後、硬化させることにより得ることができる。硬化を行う際に塗膜中に溶剤が残存する場合、塗膜を乾燥させて溶剤を除去することが必要である。塗膜の乾燥は、通常、塗料を乾燥させる方法（例えば、自然乾燥、熱風乾燥など）によって行うことができる。

本発明の塗料組成物は、乾燥後の膜厚が少なくとも $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上になるように被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）に塗布すればよい。乾燥後の膜厚が $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満である場合、塗布初期の塗膜の光沢性が低くなる恐れがある。 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合には、研磨などにより汚染部分を取り除いても高い光沢性を保持することができるので好ましい。また、本発明の塗料組成物は、乾燥後の膜厚が少なくとも $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるように被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）に塗布すればよい。乾燥後の膜厚が $200\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合、塗布作業が長時間になり、さらに塗膜の乾燥や硬化に必要となる、時間が長くなり、熱量や照射光量も大きくなるほか、収縮による塗膜の割れや被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）の反りがおおきくなり易くなる恐れがある。

本発明の塗料組成物は、被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）に塗布する際、水を用いて、水性エマルション系（乳化剤を用いて、水中に塗料組成物が液滴として分散し乳化した系）または水性ディスパーション系（水中に塗料組成物が粒子として分散した系）として使用することができる。水を溶剤として用いた場合、乾燥の際に、溶剤が蒸発しても臭気や有毒ガスを発生することがなく、環境上および塗装者の健康上好ましく、その上、洗浄用有機溶剤が不要であるためさらに好ましい。また、水性エマルション系および水性ディスパーション系の塗料組成物は、一般に粘度が低いため、刷毛、ローラー、ムートン、モップ、吹き付けなどの簡易な塗布方法に適して

いる。

本発明の塗料組成物を水性エマルション系または水性ディスパーション系とする方法としては、通常組成物を水性エマルション系または水性ディスパーション系とする方法と同様に行えばよい。本発明の塗料組成物は、方法5 1：予め、水および／または塗料組成物中に乳化剤を混合しておき、当該水（または乳化剤含有水）に、高速攪拌下で当該塗料組成物（または乳化剤含有塗料組成物）を添加することにより、方法2：予め、水および／または塗料組成物中に乳化剤を混合しておき、当該塗料組成物（または乳化剤含有塗料組成物）に、高速攪拌下で水（または乳化剤含有水）を添加することにより、塗料組成物を水性エマルション系や水性ディスパーション系にすること10 ができる。上記方法1、2においては、必要により、予め、塗料組成物や水を加温して流動性を付与してもよい。また、上記方法1、2においては、必要により、予め、塗料組成物を溶剤（例えば、酢酸エチル、ベンゼン、イソプロピルアルコールなど）に溶解してもよく、用いた溶剤は、塗料組成物を水性エマルション系や水性ディスパーション系にすることがで15 きた後に除去すればよい。

本発明の塗料組成物を水性エマルション系とする場合の乳化剤としては、本発明の目的を阻害しなければ特に限定はなく、例えば、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤など20 を用いることができる。

上記非イオン界面活性剤としては、例えばサポニン（例えばステロイドと結合してなるサポニンなど）、アルキレンオキサイド誘導体（例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレン／ポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルまたはアルキルアリールエーテル、ポリエチ25 レングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミンまたはアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物類など）、グリシドール誘導体（例えば、アルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリドなど）、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類、ウレタン類、

またはエーテル類などが挙げられる。

- 上記アニオン性界面活性剤としては、例えばトリテルペノイド系サポニン、アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキル磷酸エステル塩、N-アシル-N-アルキルタウリン酸、スルホコハク酸エステル類、スルホコハク酸塩、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキル磷酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、磷酸エステル基などの酸性基を含むものが挙げられる。
- 上記両性界面活性剤としては、例えばアミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸または磷酸エステル類、アルキルベタイン類、アミンイミド類、アミンオキシド類などが挙げられる。
- 上記カチオン性界面活性剤としては、例えばアルキルアミン塩類、脂肪族または芳香族第四級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第四級アンモニウム塩類、または脂肪族もしくは複素環を含むホスホニウムもしくはスルホニウム塩類などが挙げられる。
- これらの乳化剤のうち、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ノニルフェノールエチレンオキサイドスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ナトリウムなどが好ましい。
- 本発明の塗料組成物は、水性エマルション系または水性ディスパーション系以外にも、無溶媒系または有機溶剤系（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、トルエンなど）としても使用することができる。

- 本発明の塗料組成物から塗料被覆物を製造する方法としては、直接、現場の床に塗布すること以外にも、工場内で作製している床材に本発明の床用塗料組成物を塗布して硬化させたものを現場で床にはめ込んだり、プラスチックフィルムに本発明の塗料組成物を塗布して硬化させ、これを樹脂系タイルおよびシートなどの床材の一部を構成する半製品としたものを床や床材と併せたり、間接的に床に対して用いることも含まれる。

本発明における床とは、どのような床材で形成されたものであってもよく、例えば、以下のようなものが挙げられる。

本発明における「床材」とは、どのような形態および状態のものでもよく、床用として通常使用される材料からなるものであればどのようなものでもよい。例えば、i)塩化ビニルなどの樹脂系材料、ii)フローリングなどの木質系材料、iii)磁器タイルなどのセラミック系材料、iv)大理石などの石材、v)モルタルなどのコンクリート系材料などの床材に適用可能である。このほかにこれらi)～v)の床材の表面に、本発明の塗料組成物からなる塗膜以外の塗膜を設けた塗り床材に対しても、本発明の塗料組成物を適用することができる。当該塗り床材表面に設けられた塗膜の材料としては、通常使用されるものであれば特に限定はなく、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、アクリル樹脂系、MMA樹脂系、ポリエステル樹脂系などが挙げられる。

i)塩化ビニルなどの樹脂系材料の床材としては、コンポジションビニル床タイル、ホモジニアスビニル床タイルなどのビニル床タイル、クッションフロアなどの発泡ビニル床シート、織布積層ビニル床シート、不織布積層ビニル床シートなどのビニル床シート、リノリューム床材、コルクタイル、ゴムタイルなどの自然素材のタイルなどが挙げられる。

ii)フローリングなどの木質系材料の床材としては、単層フローリング、複合フローリング、フローリングボード、フローリングブロック、モザイクパーケット、防音床、遮音二重床、フリーアクセスフロアなどが挙げられる。

iii)磁器タイルなどのセラミック系材料の床材としては、磁器タイルのほかに陶製タイル、陶製ブロック、ノンスリップタイルなどを用いることができる。

iv)大理石などの石材料の床材としては、大理石のほかに、御影石、レンテラゾやセメントテラゾなどのテラゾなどが挙げられる。

上記プラスチックフィルムとしては、例えばポリスチレン、アクリル系ポリマー、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ナイロン、ポリプロピレン、変性ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、エチレン酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、セルロ

ースアセテート、セルロースブチレートなどの纖維素系樹脂などからなるフィルムが挙げられる。

プラスチックフィルムに本発明の塗料組成物を塗布して硬化させたフィルムを樹脂系タイルおよびシートなどの床材の一部を構成する半製品として用いる方法としては、具体的には、例えば、本発明の塗料組成物を塗布して硬化させたプラスチックフィルムをパッキングシート（例えば、塩化ビニルシートなど）に、熱などにより圧着して接着する方法が挙げられる。圧着前に、上記プラスチックフィルムやパッキングシートに印刷を行うことも可能である。また、上記フィルムとパッキングシートとの間に、印刷された紙やプラスチックフィルムなどを挿入して圧着して接着することによっても半製品を得ることができる。

本発明の塗料組成物を被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）に塗布する前にその被覆対象の表面にシーラー用樹脂膜を形成させておくことは、被覆対象への塗料組成物の浸透を抑制し、塗膜の乾燥厚みを正確に制御できるため好ましい。特に、塗料組成物が浸透し易い被覆対象に対しては、シーラー用樹脂膜を形成させておくことが好ましい。シーラー用樹脂膜の塗布厚みは、被覆対象の表面に必要とされる種々の機能により自由に設定することができ、本発明の塗料組成物が被覆対象内部に浸透するのを防ぎ、かつ要求される塗膜性能が発揮される厚みであれば特に限定はされない。

シーラー用樹脂としては、通常シーラー用塗料として使用される樹脂であれば特に限定はなく、例えばウレタン系、アクリル系、エポキシ系、酢酸ビニル系などの樹脂などが挙げられ、有機溶剤系、水溶液系、水性エマルション系、水性ディスパーション系などその形態はいずれであってもよい。シーラー用樹脂膜の乾燥は、光硬化、自然乾燥、熱風乾燥など通常の塗料の乾燥方法で行うことができ、一般的には乾燥時間が短く、光劣化の少ない方法が好ましい。シーラー用樹脂膜の乾燥は、本発明の塗料組成物を塗布する前に行なうことが好ましい。

本発明の塗料組成物の硬化は、好ましくは加熱、光照射および電子線照射からなる群より選ばれる1または2以上の方法を併用して行なうことができ、

加熱だけでも、光照射だけでも、電子線照射だけでも、加熱と光照射を同時にやっててもよく、本発明の塗料組成物は光照射または電子線照射により硬化を行うのが好ましい。

- 加熱による硬化を行う場合には、その塗料組成物の構成成分やその配合比、
5 配合量などにより、その加熱温度が決まり、用いる塗料組成物が硬化する温度で加熱すればよい。加熱温度は、通常、被覆対象が変形などを起こさない範囲であればよく、好ましくは50～100°C、より好ましくは80～100°Cの範囲内である。加熱方法は、通常塗料を加熱乾燥させる方法であれば特に限定はない。
- 10 光照射による硬化は、ハロゲンランプ、キセノンランプなどの可視光領域の光源や高圧水銀灯、メタルハライドランプなどの紫外線領域の光源、太陽などを用いて行うことができる。硬化を良好に行うためには、短波長成分を多く含む光を発生する光源を使用するのが好ましい。照射面での照射光量は、好ましくは1～5000mJ/cm²であり、より好ましくは10～300
15 0mJ/cm²である。照射面での照射光量が1mJ/cm²未満の場合には、塗料組成物からなる塗膜の硬化速度が遅くなったり未反応成分が残ったりして、塗膜の光沢保持性や耐汚染性が発現しない恐れがある。また、照射面での照射光量が5000mJ/cm²を超える場合には、照射能力の低い設備を用いるときは長い照射時間が必要となり、また、短時間でその照射光量
20 を照射しようとすると、照射能力の高い設備が必要となるため設備費が高くなり、その上、塗膜劣化の恐れがある。

電子線による硬化は、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型などの各種電子線加速器を用いて行うのが好ましい。加速電圧が好ましくは30～500kV、特に好ましくは30～100kVである電子線を照射することにより、本発明の塗料組成物からなる塗膜を硬化させることができる。加速電圧が30～100kVである電子線により塗膜を硬化させた場合、塗膜の柔軟性および耐加工性を向上させることができる。加速電圧が500kVを超えるほど高すぎると、塗膜の柔軟性と耐加工性とのバランスが取り難くなり、

加速電圧が30kV未満と低すぎると硬化不良を起し、塗膜の光沢保持性や耐汚染性が発現しない。また、照射線量は5～200kGy程度が好ましく、さらに好ましくは10～100kGyである。照射線量が5kGy未満と低すぎると硬化が不十分になり、200kGyを超えるほど高すぎると塗膜の柔軟性が損なわれることになる。

本発明の塗料組成物は、また各種プラスチックフィルム、プラスチックレンズなどの光学製品、CD、MDなどの記録材料、航空機の風防、車両の窓などのプラスチック成形品の表面に塗布してハードコート層を成すハードコート剤として使用することもできる。特に、ハードコート剤には、耐溶剤性、耐薬品性、耐擦傷性、耐摩耗性などの機能が要求されていることから、本塗料組成物の被覆対象以外への適用例として極めて有望である。

本発明の塗料組成物をハードコート剤として使用する際には、特公昭60-21628号公報、特開昭52-16586号公報、特公昭55-15494号公報、特公昭51-24368号公報、特開昭52-112698号公報、特開昭60-45201号公報、特開平5-19102号公報などに記載の材料や方法を用いることができる。さらに、本発明の塗料組成物は、バンパーなどのFRP製品、大理石テーブル表面や木質系材料で構成された椅子の手すりなどのような、特に表面光沢が高く、かつ優れた光沢保持性と耐汚染性を有することが要求される用途に対しても好ましく使用することができる。

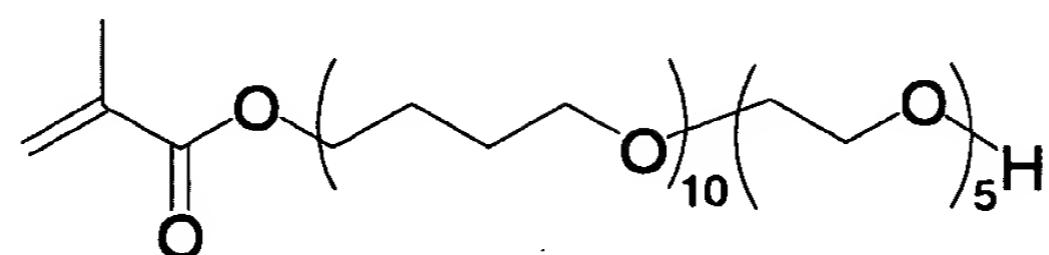
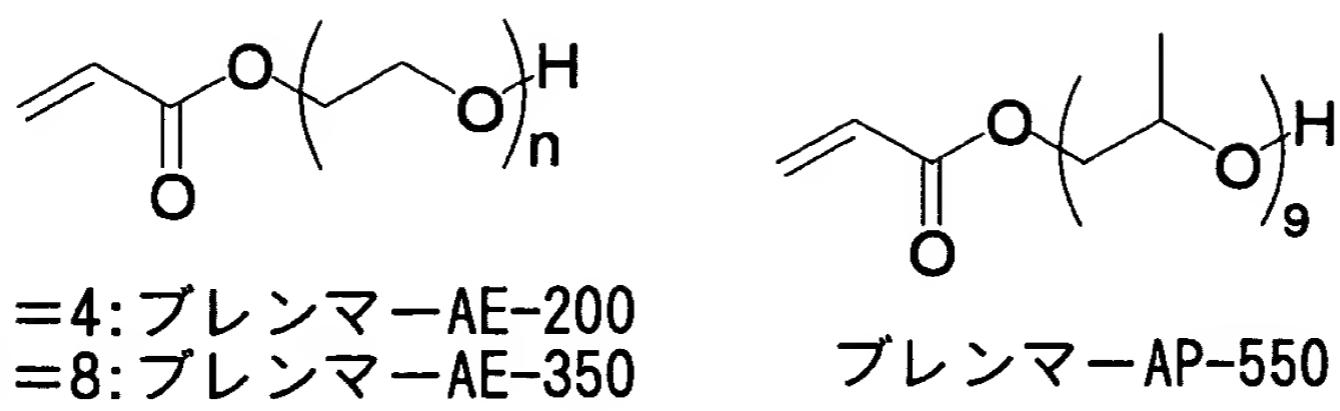
実施例

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本例では、各不飽和ウレタン化合物を用いて塗料組成物を調製し、これを被覆対象に塗布したときの塗膜の光沢保持性や耐汚染性能、塗膜の割れ、床材の反りおよび密着性を評価した。

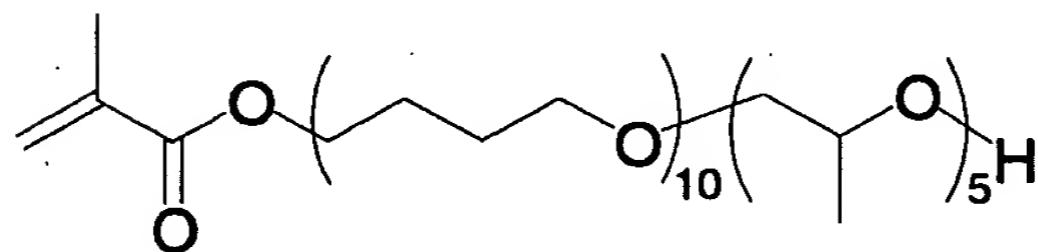
実施例で使用する構成成分を以下に示す。

NKエステルA-TMM-3LおよびNKエステル701Aは、新中村化学工業（株）製であり、それぞれテトラメチロールメタントリアクリレート（54-56%）とテトラメチロールメタンテラアクリレート（39

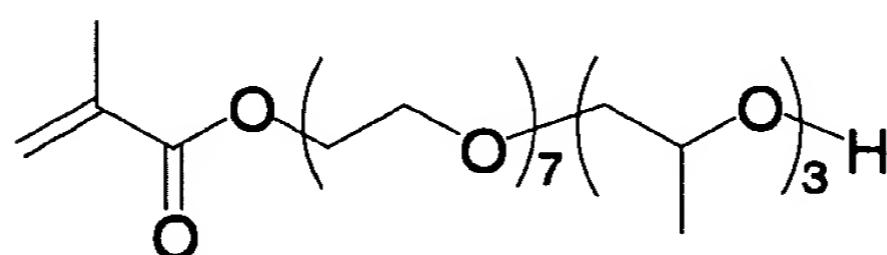
－41%）との混合物（分子量：298、OHV (mg KOH/g) : 110）、1-アクリロイル-2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルプロパン（分子量：214、OHV (mg KOH/g) : 262）である。NKエステル ABE 300は、新中村化学工業（株）製（分子量：468）である。ブレンマーAE-200（分子量：257、OHV (mg KOH/g) : 218）、
5 ブレンマーAE-350（分子量：438、OHV (mg KOH/g) : 104）、ブレンマーAP-550（分子量：632、OHV (mg KOH/g) : 89）、ブレンマー-55PET-800（分子量：850、OHV (mg KOH/g) : 66）、ブレンマー-50PPT-800（分子量：800、
10 OHV (mg KOH/g) : 70）およびブレンマー-70PEP-500（分子量：500、OHV (mg KOH/g) : 112）は全て日本油脂（株）製であり、これらのブレンマーおよびNKエステルABE 300については、その化学式を以下に併せて示す。ここでいうOHV (mg KOH/g)は、各ポリオール化合物の有する水酸基価のことを示す。



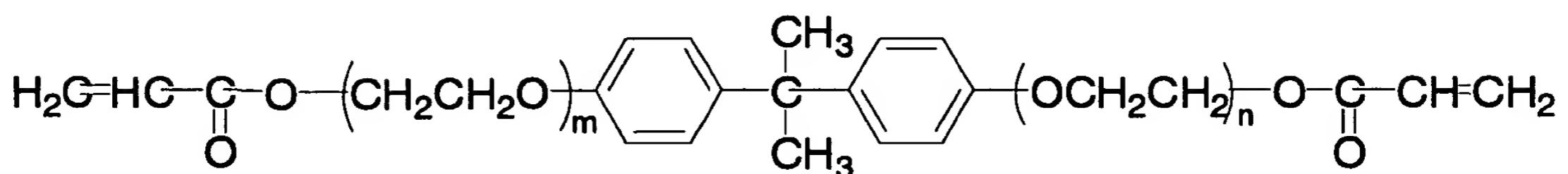
ブレンマーアイ-55PET-800



ブレンマーアイ-50PPT-800



ブレンマーアイ-70PEP-500



NKエステルABE300 ($n+m=3$)

デラネートTPA-100は旭化成(株)製であり、トリス(6-イソシアナトヘキシル)イソシアヌレート(分子量:504)である。

実施例1

- 温度計、コンデンサー、攪拌機および不活性ガス導入口を備えた4つ口フ
5 ラスコに、NKエステルA-TMM-3L(253g)、ブレンマーAE3
50(44g)、デラネートTPA-100(100g)、ハイドロキノン
(0.1g)およびジブチル錫ラウレート(0.07g)を仕込み、80°C
で8時間反応を続行した。反応物の赤外スペクトルを測定し、イソシアナト
基の吸収ピーク(2170 cm^{-1})がなくなった時点で反応を停止した。
10 次に、以下の方法により、上記で得られた不飽和ウレタン化合物を含んだ
塗料組成物を調製した。ホモミキサー(IKA社製;T25 Basic)
を用いて乳化しながら、乳化剤を添加した蒸留水中に上記で得られた不飽和
ウレタン化合物を40重量%になるように徐々に加えた。これに紫外線硬化
剤として、ダロキュア1173(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)
15 製)を2重量%加えて水性エマルション系塗料組成物とした。

最後に、上記のようにして得られた水性エマルション系塗料組成物を、ビ
ニル床タイルであるインレイドエルデ(タキロン(株)製)にローラー(青
空、大塚刷毛製造(株)製)で乾燥後の膜厚が $20\mu\text{m}$ になるように塗布し
た。塗膜中に含まれる溶剤を揮発せしめるために20°Cで1時間放置した。
20 溶剤が蒸発した塗膜に高圧水銀灯(H05-L21;アイグラフィックス
(株)製)を用いて、照射光量 420 mJ/cm^2 の光を照射した。これに
より、ビニル床タイルに塗料組成物からなる塗膜を配した塗料被覆物が得ら
れた。

実施例2~9および参考例1~9

- 25 実施例1と同様に、まず、表1および表2に記載された原料およびその使
用量を用いて不飽和ウレタン化合物を製造した。表1および表2中の数値の
単位は、重量部である。

表1 不飽和カレタン化合物の組成

構成成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
NK イヌテル A-TMM-3L	253	295	295	295	295	295	253	253	227
ブレゾー AE-350	44								66
ブレゾー AP-550		38					63		
ブレゾー 55PET-800			51						
ブレゾー 50PPT-800				48					
ブレゾー 70PEP-500					30		50		
ブレゾー AE-200						15.4			
テラネート TPA-100	100	105.2	105.2	105.2	105.2	105.2	100	100	100
ハイドロキノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ジブチル錫ラウレート	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07

表2 不飽和カレタン化合物の組成

構成成分	参考例			参考例			参考例			参考例			参考例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
NK エステル A-TMM-3L	253	253	227	227	50.1	220	328								
NK エステル 701A															
ブレジマ- AE-350					108.4	100									
ブレジマ- AP-550			95												
ブレジマ- 55PET-800	85			128											
ブレジマ- 50PPT-800		80													
2-ヒドロキシ エチルアクリレート													58	116	
テラネート TPA-100	100	100	100	100	50.4	105.2	91	252	252						
ハイドロキノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
ジブチル錫ラウレート	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	

次に、得られた各不飽和ウレタン化合物を用いて、実施例1と同様にして塗料組成物をそれぞれ調製した。最後に、実施例1と同様にして塗料被覆物をそれぞれ得た。

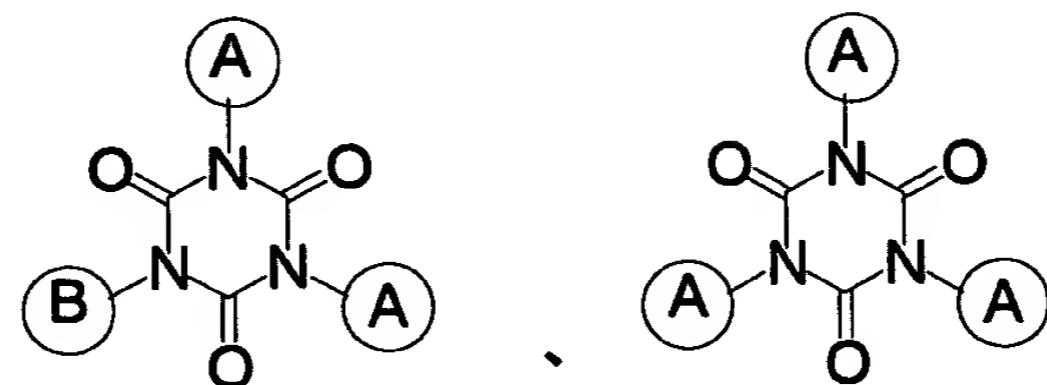
以上のようにして得られた、実施例1～9および参考例1～9における不飽和結合数の比率、ポリアルキレンオキシ基の含有量およびその種類を表3に示した。但し、表3中、EOはポリエチレンオキシ基、POはポリプロピレンオキシ基、EO-POはポリエチレンオキシーポリプロピレンオキシ基、EO-TMOはポリエチレンオキシーポリテトラメチレンオキシ基、およびPO-TMOはポリプロピレンオキシーポリテトラメチレンオキシ基を意味する。

表3 塗料組成物の特性

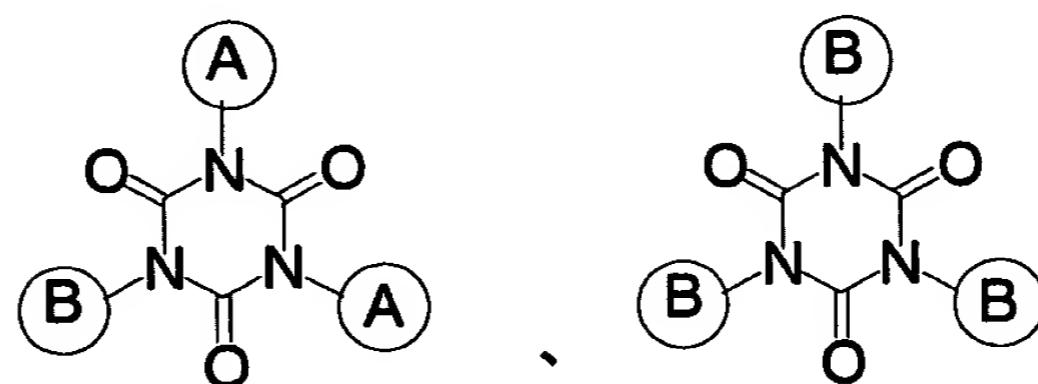
実施例&参考例No.	不飽和結合数の比率	ポアルキレンオキシ基	
		含有量(重量%)	種類
実施例1,10	8.1	8.8	EO
実施例2	8.4	7.6	PO
実施例3	8.4	10.4	EO-TMO
実施例4	8.4	9.4	PO-TMO
実施例5	8.4	6.1	EO-PO
実施例6	8.4	2.5	EO
実施例7	8.0	13.3	PO
実施例8	8.0	10.8	EO-PO
実施例9	7.7	13.4	EO
参考例1	8.0	17.8	EO-PO
参考例2	8.0	16.2	PO-TMO
参考例3	7.5	19.8	PO
参考例4	7.5	25.9	EO-PO
参考例5	5.0	41.5	EO
参考例6	7.2	18.8	EO
参考例7	9.0	0	-
参考例8	5.0	0	-
参考例9	4.0	0	-

また、実施例1～9および参考例1～9において、主に得られる、不飽和ウレタン化合物の各構造式を以下に示す。

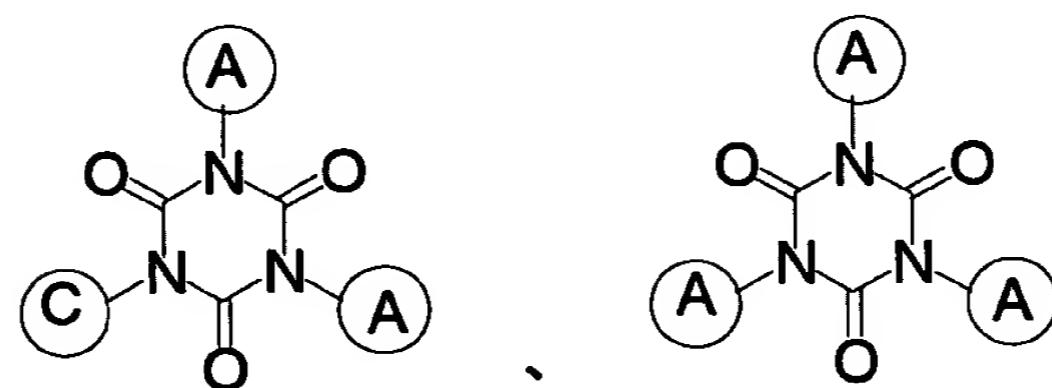
実施例1，9
および参考例6



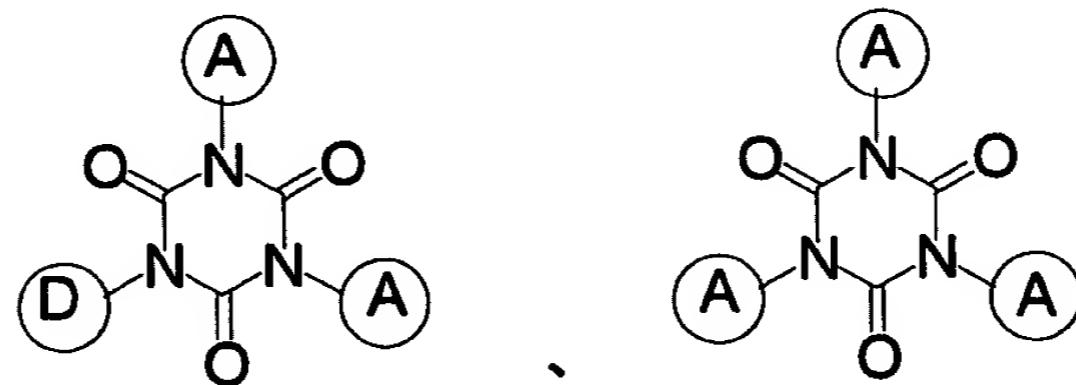
参考例5



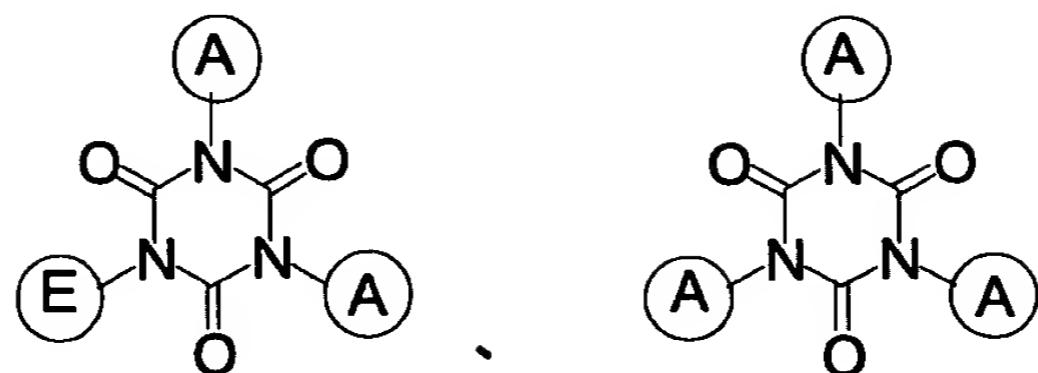
実施例2，7
および参考例3



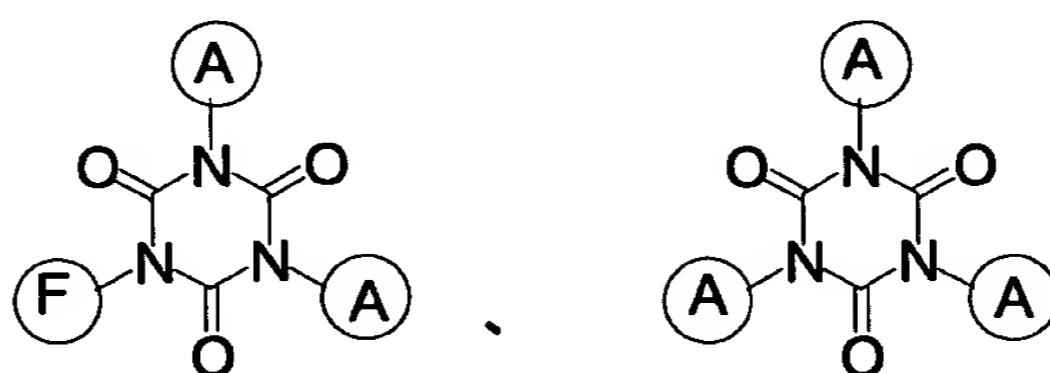
実施例3
および参考例1，4



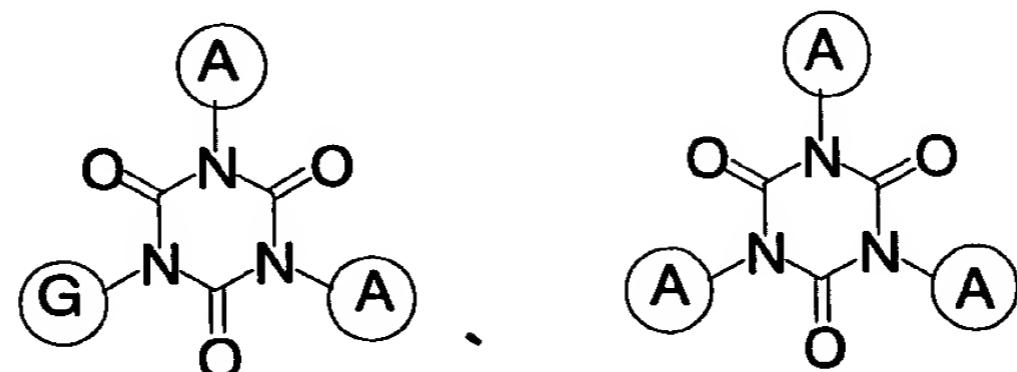
実施例 4
および参考例 2



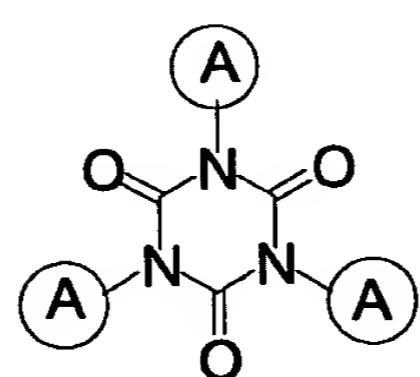
実施例 5, 8



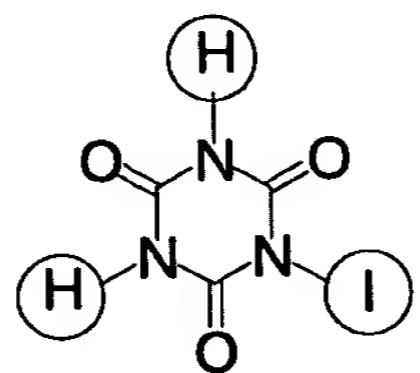
実施例 6



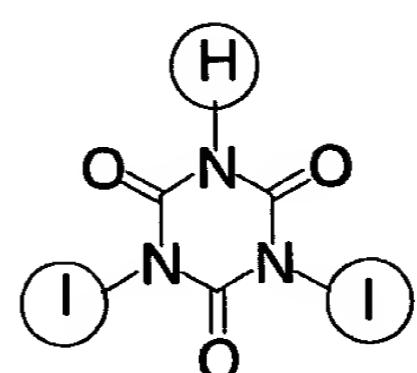
参考例 7



参考例 8



参考例 9



(式中、

Ⓐ は、 $-(CH_2)_6NHCO_2CH_2C(CH_2OC(=O)CH=CH_2)_3$ 、

5

Ⓑ は、 $-(CH_2)_6NHCO(OCH_2CH_2)_8OC(=O)CH=CH_2$ 、

Ⓒ は、 $-(CH_2)_6NHCO(OCH_2CH(CH_3)_2)_9OC(=O)CH=CH_2$ 、

10

Ⓓ は、 $-(CH_2)_6NHCO(OCH_2CH_2)_5(OCH_2CH_2CH_2CH_2)_10OC(=O)CH=CH_2$ 、

Ⓔ は、 $-(CH_2)_6NHCO(OCH_2CH(CH_3)_2)_5(OCH_2CH_2CH_2CH_2)_10OC(=O)CH=CH_2$ 、

15

Ⓕ は、 $-(CH_2)_6NHCO(OCH_2CH(CH_3)_2)_3(OCH_2CH_2)_7OC(=O)CH=CH_2$ 、

Ⓖ は、 $-(CH_2)_6NHCO(OCH_2CH_2)_4OC(=O)CH=CH_2$ 、

20

Ⓗ は、 $-(CH_2)_6NHCO_2CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$ 、
 $CH_2OC(=O)CH=CH_2$

Ⓘ は、 $-(CH_2)_6NHCO_2CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$

25

を示す)。

実施例 10

実施例 1 で得られた不飽和ウレタン化合物 36 重量部に N K エステル A B E 300 (4 重量部) を混合し、ホモミキサー (IKA 社製; T 25 Basic) を用いて、乳化剤を添加した蒸留水中に 40 重量% になるように 5 徐々に加え、乳化を完了した。これに紫外線硬化剤としてダロキュア 117 3 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (株) 製) を 2 重量% 加えて水性エマルジョン系塗料組成物とした。

最後に、上記のようにして得られた水性エマルジョン系塗料組成物を、ビニル床タイルであるインレイドエルデ (タキロン (株) 製) にローラー (青 10 空、大塚刷毛製造 (株) 製) で乾燥後の膜厚が 20 μm になるように塗布した。塗膜中に含まれる溶剤を揮発させるために 20 °C で 1 時間放置した。光量 420 mJ / cm² の光を照射した。これにより、ビニル床タイルに塗料組成物からなる塗膜を配した塗料被覆物が得られた。

光沢保持性 (表面光沢度差) の評価方法

15 実施例 1 ~ 10 および参考例 1 ~ 9 で得られた塗膜の光沢保持性は、以下の方法により評価した。当該塗膜表面上に珪砂 8 号を介して 1200 g / cm² の正方形状の金属塊をのせ、この金属塊を 40 回往復させる試験を行った。試験前後の表面光沢度をグロスチェック (商品名 IG-330; (株) 堀場製作所製) で測定し、その差で光沢保持性を評価した。試験前の表面光沢度は、全て 80 ± 5 であった。得られた結果を表 4 に示す。表面光沢度差が小さいほど、表面光沢保持性が優れていることになる。表面光沢度差が 3 5 以下 (総合判定においては良好) 、好ましくは 3 2 以下である場合、光沢保持性が優れているといえる。なお、金属塊 40 回往復による表面光沢度差は、人の往来の激しい場所での 3 ヶ月間の床材の表面光沢度差に相当する。 20 25 尚、表面光沢度差が 3 5 を超える場合は、総合判定において不合格とした。

耐汚染性能の評価方法

実施例 1 ~ 10 および参考例 1 ~ 9 で得られた塗膜の耐汚染性能は、水性赤インク (パイロットインキ; (株) パイロット製)、苛性ソーダ (5 重量%)、および油性黒インク (油性マジックインキ No. 500) を用いて、以下の

方法により評価した。当該表面に上記汚染物質をそれぞれ塗布し、該当部を時計皿で覆い、室温で3時間放置した。次に、時計皿を除いて該当部を水道水で洗浄し、さらに油性黒インクを塗布した場合には石油ベンジンを染み込ませたウエスでふき取った後、耐汚染性能を次の基準に従い評価した。得られた結果を表4に示す。

○：痕跡なし（総合判定においては良好）。

△：わずかに痕跡あり（総合判定においては不良）。

×：はっきりと痕跡あり（総合判定においては不合格）。

本発明の塗膜においては、水道水による洗浄やウエスでのふき取りなどの簡単な方法によって、汚れを取り除くことができた。

10 被覆対象の反りの評価方法

ビニル床タイル（インレイドエルデ）に床用塗料組成物（水性エマルション系）を乾燥後の膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布し、UV照射（照射光量 2.7 J/cm^2 ）直後のコーナーの反りを判定した。被覆対象（床材）の反りが 4 mm 以下であれば、床用塗料組成物として適切であるといえる。また、総合判定においては、反りが 4 mm 以下は良好、 4 mm を超えると不良、 5 mm 以上は不合格とした。得られた結果を表4に示す。

密着性の評価方法

実施例1～10および参考例1～9で得られた塗膜に対して、セロテープ（ニチバン製）による 2 mm 幅碁盤目試験（当該塗膜にカッターを用いて切れ目を入れて、 2 mm 四方の升目を25作成し（即ち、縦横に 2 mm 間に6本の切れ目を入れて作成し）、当該升目の上からセロテープを貼り、当該セロテープを当該塗膜との角度が 45° となるように剥離する試験）を行い、剥離した数によって密着性を判定した。 $25/25$ とは、25の升目のうち、全ての升目が剥離されなかったことを示し、 $0/25$ とは、25の升目のうち、全ての升目が剥離されたことを示す。総合判定においては、 $25/25$ は良好、 $25/25$ 未満は不合格とした。得られた結果を表4に示す。

塗膜の割れの評価方法

ポリエステル化粧版に貼付したビニル床タイルに床用塗料組成物を乾燥後の膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布して、常温で1時間乾燥後、UV照射

(照射光量 2.7 J/cm^2) した時点における塗膜を観察した。得られた結果を表 4 に示す。

○：塗膜に割れが生じていない（総合判定においては良好）。

×：塗膜に割れが生じている（総合判定においては不合格）。

5 総合判定方法

上記で得られた各性能を基にして、塗料被覆物の総合判定を行った。得られた結果を表 4 に示す。

○：全ての試験項目が良好である。

△：1 部の試験項目が不良である。

10 ×：試験項目に不合格であるものがある。

表4 塗料被覆物の特性

実施例 & 参考例 No.	光沢保持性能 (表面光沢度差)	耐汚染性能			塗膜の密着性 割れ	被覆対象 の反り (mm)	総合判定
		水性赤インク	油性黒インク	苛性ソーダ			
実施例 1	26	○	○	○	○	25/25	4 ○
実施例 2	30	○	○	○	○	25/25	2 ○
実施例 3	31	○	○	○	○	25/25	3 ○
実施例 4	32	○	○	○	○	25/25	3 ○
実施例 5	27	○	○	○	○	25/25	3 ○
実施例 6	26	○	○	○	○	25/25	3 ○
実施例 7	23	○	○	○	○	25/25	3 ○
実施例 8	20	○	○	○	○	25/25	4 ○
実施例 9	21	○	○	○	○	25/25	3 ○
実施例 10	27	○	○	○	○	25/25	3 ○
参考例 1	36	△	○	○	○	25/25	3 ×
参考例 2	32	△	○	○	○	25/25	3 △
参考例 3	32	△	○	○	○	25/25	2 △
参考例 4	23	×	○	○	○	25/25	2 ×
参考例 5	42	×	○	×	○	25/25	1 ×
参考例 6	36	×	○	×	○	25/25	1 ×
参考例 7	23	○	○	○	○	25/25	5 ×
参考例 8	31	×	×	○	○	25/25	1 ×
参考例 9	30	×	×	○	○	25/25	1 ×

以上のように、本発明の床用塗料組成物は、溶剤として水を用いることができ、さらに光沢保持性および強い汚染物質に対する耐汚染性に優れ、かつ傷や着色汚れを研磨などの方法によって簡単に取り除くことができる塗膜を形成することができる。このため、本発明の床用塗料組成物を用いて、光
5 沢保持性と耐汚染性に優れ、日常的な維持管理が容易である、装飾および保護を目的とした塗料被覆物を提供することができる。その上、本発明の床用塗料被覆物においては、被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）の反りや塗膜の割れを抑制することができる。本発明の床用塗料組成物は、
10 プラスチック、木材、セラミックス、石材、コンクリート、金属など様々な床材に適用できる。

本発明の床用塗料組成物からなる塗膜の傷や着色汚れを簡単に取り除くこと（例えば、研磨剤入りコンパウンドなどによる研磨など）ができるのは、傷や着色汚れが塗膜内部に深く浸透することなく表層にとどまるためであり、床材表面のリフレッシュ作業が容易である。さらに、本発明においては、
15 塗膜の剥離や傷の修復も可能であり、重ねて塗膜を形成することもできる。

本発明の床用塗料組成物を用いれば、床の日常清掃は、極めて簡便な方法（例えば、ダスタークロス、集塵ブラシ、吸引式掃除機、水や中性洗剤を用いたモップ拭きなど）で行うことができ、これにより塗膜表面に付着した汚れを除去することができる。即ち、本発明の塗料組成物を用いることにより、
20 日常維持管理費を含めた床メンテナンスの総コストを大幅に削減することができる。

本出願は日本で出願された、特願2000-180093および特願2000-296173を基礎としており、その内容は本明細書にすべて包含するものである。
25

請求の範囲

1. イソシアネート化合物およびヒドロキシル化合物のうち少なくとも 1 種が不飽和結合を有する、イソシアネート化合物とヒドロキシル化合物を原料としてなる不飽和ウレタン化合物を少なくとも 1 種含む塗料組成物であつて、下記条件（1）および（2）を満たすことを特徴とする床用塗料組成物；
条件（1）当該不飽和ウレタン化合物の少なくとも 1 種がポリアルキレンオキシ基を有し、当該ポリアルキレンオキシ基の含有量が全不飽和ウレタン化合物に使用される全イソシアネート化合物と全ヒドロキシル化合物の合計量に対して 2 重量%以上 16 重量%以下である、
10 条件（2）不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和に、イソシアネート化合物のイソシアナト基数を乗じた値が 6 以上であるか、または不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和に、ヒドロキシル化合物の水酸基数を乗じた値が 6 以上である。
15
2. 条件（2）が、不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和に、イソシアネート化合物のイソシアナト基数を乗じた値が 6 以上である請求の範囲 1 記載の床用塗料組成物。
20
3. イソシアネート化合物のイソシアナト基数が 3 以上である請求の範囲 2 記載の床用塗料組成物。
25 4. イソシアネート化合物がトリス（イソシアナトアルキル）置換イソシアヌレート化合物である請求の範囲 3 記載の床用塗料組成物。
5. ヒドロキシル化合物が不飽和結合を有する請求の範囲 2 記載の床用塗料組成物。

6. 条件(2)が、不飽和結合を有する原料のモル数の総和に対する、当該不飽和結合を有する各原料のモル数に不飽和結合数を乗じたものの和に、ヒドロキシル化合物の水酸基数を乗じた値が6以上である請求の範囲1記載

5 の床用塗料組成物。

7. ヒドロキシル化合物の水酸基数が3以上である請求の範囲6記載の床用塗料組成物。

10 8. イソシアネート化合物が不飽和結合を有する請求の範囲6記載の床用塗料組成物。

9. 不飽和ウレタン化合物が、アクリロイル基、メタクリロイル基およびアリル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基を有する請求の範囲1
15 記載の床用塗料組成物。

10. ポリアルキレンオキシ基が、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基およびポリテトラメチレンオキシ基からなる群より選ばれる1種または2種以上である請求の範囲1記載の床用塗料組成物。

20

11. さらに硬化剤を含有する請求の範囲1記載の床用塗料組成物。

12. さらにポリアルキレンオキシ基含有エポキシ樹脂を含有する請求の範囲1記載の床用塗料組成物。

25

13. ポリアルキレンオキシ基含有エポキシ樹脂の含有量が全固形分の30重量%以下である請求の範囲12記載の床用塗料組成物。

14. 水性エマルション系または水性ディスパーション系である請求の範囲

1 記載の床用塗料組成物。

15. 請求の範囲 1 記載の床用塗料組成物を硬化させてなる膜と被覆対象からなる塗料被覆物。

5

16. 被覆対象が床材またはプラスチックフィルムである請求の範囲 15 記載の塗料被覆物。

17. 加熱、光照射および電子線照射からなる群より選ばれる 1 または 2 以上10 の方法によって硬化させてなることを特徴とする、請求の範囲 15 記載の塗料被覆物。

開示の要約

イソシアネート化合物およびヒドロキシル化合物のうち少なくとも 1 種が不飽和結合を有する、イソシアネート化合物とヒドロキシル化合物を原料としてなる不飽和ウレタン化合物を少なくとも 1 種含む塗料組成物であつ
5 て、ポリアルキレンオキシ基の含有量（定義は、明細書に記載の通りである）が 2 ~ 16 重量% であり、かつ不飽和結合数の比率（定義は、明細書に記載の通りである）が 6 以上であることを特徴とする床用塗料組成物は、極めて強い汚染物質に対する耐汚染性および極めて大きな歩行負荷に対する光沢保持性を有し、かつ傷や着色汚れを簡単に取り除くことができる塗膜を形成
10 することができ、さらに溶剤として水を使用することができる。さらに、当該組成物を用いた塗膜で被覆対象を被覆すれば、被覆対象（床、床材、プラスチックフィルムなど）の反りや塗膜の割れが抑制された塗料被覆物が得られる。